



TITLE:

10.窒素化合物における分子内電荷移動効果(筑波大学大学院,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1)

AUTHOR(S):

佐々木, 教真

CITATION:

佐々木, 教真. 10.窒素化合物における分子内電荷移動効果(筑波大学大学院,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1). 物性研究 1988, 50(5): 870-871

ISSUE DATE:

1988-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93234>

RIGHT:

9. ^3He の純化

河 野 新

液体 ^3He 、固体 ^3He はフェルミ粒子から成る量子液体、量子固体として物性研究の対象となっている。試料の ^3He の不純物として問題となるのは ^4He である。 ^4He は ^3He より沸点が高く、 ^3He と ^4He の混合気体を冷却すると出てくる液体の ^4He 濃度は、液化させる前の気体の ^4He 濃度より大きくなる。この性質を用いて ^3He の純化を行う装置を製作した。

装置はクライオスタット部とガス操作系とから成る。ガス操作系は一般の ^3He クライオスタット用と同様のものである。 ^4He の濃度測定は He リークディテクターを用いて行った。クライオスタット部は純化する試料を溜め、上昇する気体をつくるためのボイラーとボイラーから上昇してくる気体を液化し下降させるためのコラム (Cu 管、内径 4.8 mm、長さ 2m、液体 ^4He 浴で冷却) とから成る。コラム内で ^3He の純化が起こる。

運転条件を変化させて実験を行った結果、純化して取り出す気体の ^4He 濃度とボイラーのヒーターパワー、取り出す速度との間の関係を見つけることができ、 ^3He の純化を能率よく行うための条件の目安が付けられるようになった。また、この装置の場合純化がどのようなしくみで起こっているのかについて考察する手がかりにもなった。

この装置を用いた ^3He の純化の一例を次に示す。液体 ^4He 浴の温度 1.3 K、ヒーターパワー 100 mW、取り出す速度 $230\mu\text{mol/s}$ という条件で運転を行い ^4He 濃度 4.8% の ^3He 試料を ^4He 濃度数 ppm 以下にして回収することができた。この例の処理速度は過去に報告されている例より 1 桁近く大きい値である。

10. 窒素化合物における分子内電荷移動効果

佐々木 教 真

オキサミドおよびパラフェニレンジアミンについて、4.2 K から 300 K までの温度範囲で窒素 ^{14}N の核四重極共鳴 (NQR) 線の共鳴周波数の温度依存性を測定した。

オキサミドでは、77 K で共鳴周波数 $\nu_+ = 1944.7\text{ kHz}$ 、 $\nu_- = 1472.0\text{ kHz}$ をもつ 2 本の

NQR線は、温度上昇に伴い共鳴周波数が増加し、核四重極結合定数 $|e^2Qq_{zz}/h|$ が正の温度依存性を示すことがわかった。分子振動による電場勾配の平均化を扱った理論では、 $|e^2Qq_{zz}/h|$ は常に負の温度依存性を示すことが知られている。

$|e^2Qq_{zz}/h|$ が正の温度依存性を示す例は、平面状の分子構造をもつ1,2-ジホルミルヒドラジン、ホルムアミド、アセトアミドなどにおいても観測されている。このことは、温度上昇に伴い、分子内N-C結合に見られる部分的二重結合性が分子運動のために減少し、分子内で非局在化していた窒素の孤立対電子の局在性が増すと考えて説明されている（分子内電荷移動効果）。

平面状の分子構造をもつオキサミドにおいても、 $|e^2Qq_{zz}/h|$ の温度依存性は分子内電荷移動効果を反映していると思われる。

パラフェニレンジアミンには、4つの非等価な窒素 ^{14}N 核スピン系が存在し、これに対応する8本の共鳴線を検出した。スピン-格子緩和時間の測定および、二重共鳴法によって共鳴線の同定を推定し、核四重極結合定数の温度依存性を求めたところ、 $V_+ = 3191.1/\text{kHz}$ 、 $V_- = 2535.3/\text{kHz}$ の共鳴線の組み合わせについては、 $|e^2Qq_{zz}/h|$ が4.2 Kから100 K迄の温度範囲で正の温度依存性を示すことがわかった。

パラフェニレンジアミンには、窒素の孤立電子対軌道と炭素の π 軌道が 0.38° と小さな値を示す窒素が存在する。したがって、パラフェニレンジアミンにおいても窒素の孤立電子対軌道と分子内 π 軌道がなす角が小さいと分子内電荷移動効果が観測されることが指摘できた。

11. $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ における ^{139}La のNQR

関 谷 晴 隆

酸化物超伝導体 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ について、4.2 Kから77 K迄の温度範囲で、 ^{139}La 核のNQR線を観測し、スピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定した。

本研究ではコヒーレント型パルス波NQR分光器を使って共鳴線の観測を行い、スピンエコー信号を利用して共鳴スペクトル及び共鳴線のスピン-格子緩和時間 T_1 を測定した。その結果、4.2 Kにおいて、共鳴周波数 6.2, 12.4, 18.6 MHz 及びそれぞれ半値幅 (FWHM) 0.8, 0.7, 1.1 MHz を持つ三本の共鳴線が観測された。共鳴周波数から求めた核四重極結合定数 $|e^2Qq_{zz}/h|$ は 87 MHz、電場勾配テンソルの非対称定数 η は 0.07 より小さい事がわかった。77 Kにおいても同様なスペクトルが観測され、共鳴周波数の温度依存性は小さい事が